

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08057255  
PUBLICATION DATE : 05-03-96

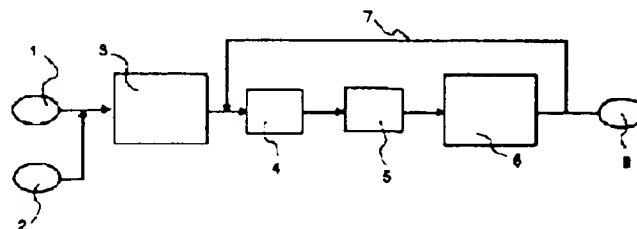
APPLICATION DATE : 23-08-94  
APPLICATION NUMBER : 06198170

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : TAMADA SHIN;

INT.CL. : B01D 53/86 A62D 3/00 B01D 53/68

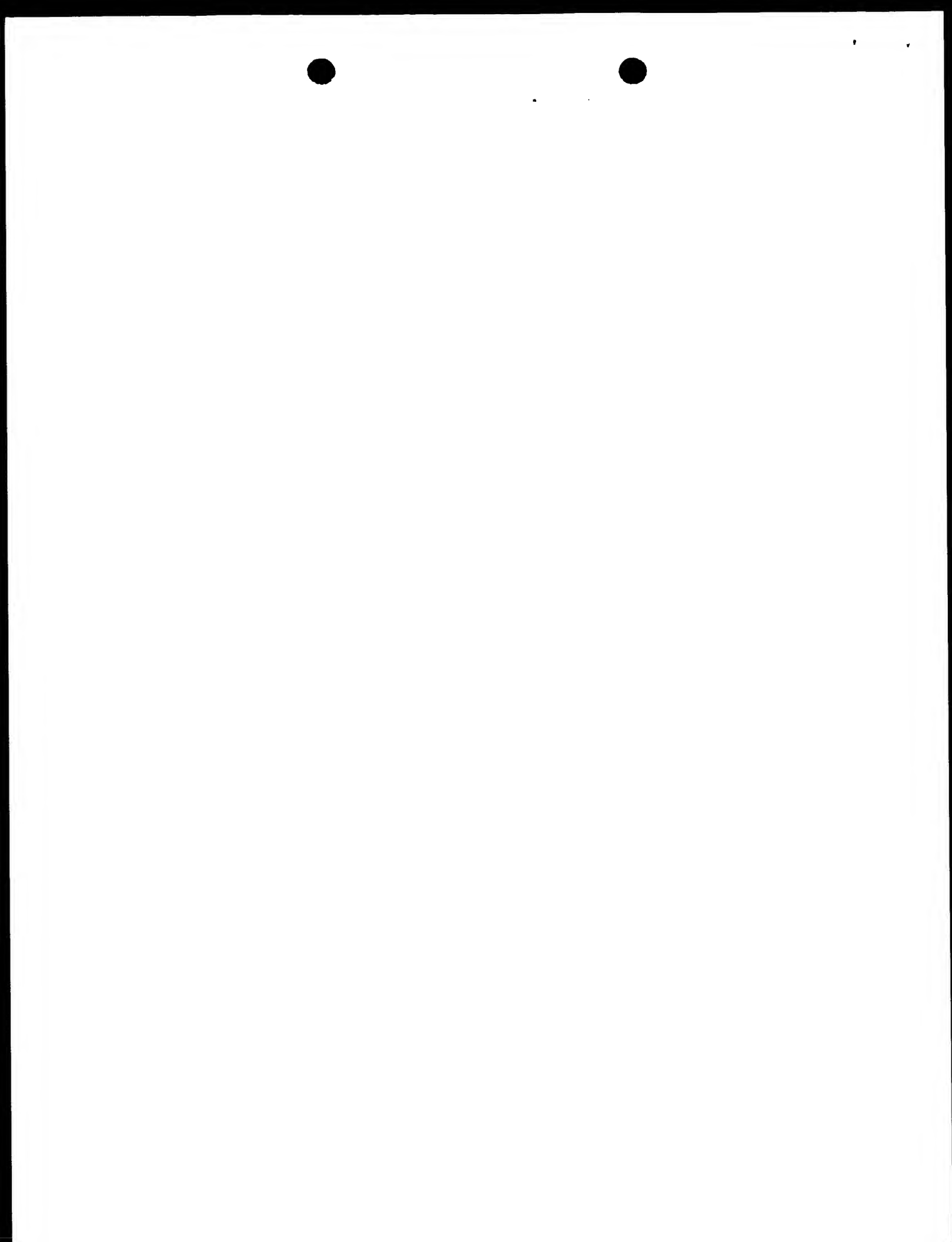
TITLE : FLUOROCARBON DECOMPOSING APPARATUS



ABSTRACT : PURPOSE: To provide a fluorocarbon decomposing system capable of treating fluorocarbon without lowering the decomposition activity of fluorocarbon when a large amt. of highly conc. fluorocarbon is treated by providing a first catalyst bed decomposing fluorocarbon and absorbing at least a part of hydrogen fluoride and/or hydrogen chloride generated accordingly to the decomposition fluorocarbon in a front stage while providing a second catalyst bed decomposing residual fluorocarbon in a rear stage.

CONSTITUTION: Fluorocarbon-containing exhaust gas 1 is mixed with oxygen 2 to be introduced into a first catalyst bed 3 packed with a calcia catalyst at reaction temp. of 400°C. The hydrolytic decomposition reaction of fluorocarbon is advanced on the catalyst to form CO<sub>2</sub>, HF, HCl and water. Next, the exhaust gas is introduced into a salt recovery process 4 packed with an aq. NaOH soln. to form Na and sodium chloride A. Further, the exhaust gas is introduced into a CaF<sub>2</sub> recovery process 5 packed with Ca(OH)<sub>2</sub> to recover CaF<sub>2</sub> and sodium chloride, and the formed gas becomes a mixture of unreacted gas and air. This gas is mixed with oxygen 2 to be introduced into a second catalyst bed 6 packed with a TiO<sub>2</sub>-W catalyst at reaction temp. of 400°C and the hydrolytic decomposition reaction of hydrocarbon advanced on the catalyst to decompose fluorocarbon.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-57255

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/86

A 6 2 D 3/00

B 0 1 D 53/68

Z A B

B 0 1 D 53/ 36

A

53/ 34

1 3 4 A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平6-198170

(22) 出願日

平成6年(1994)8月23日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 川越 博

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 菅野 周一

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 加藤 明

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フロン分解システム

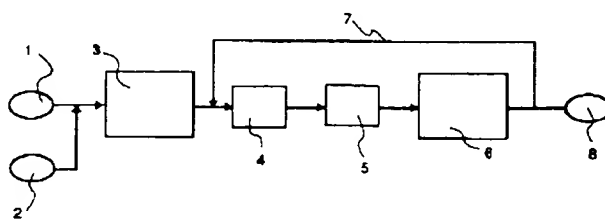
$CF_3$ ,  $CCl_2F_2$ ,  $CCl_3F$

(57) 【要約】 フッロカーボン, フッロフルオロカーボン

【構成】フロン分解工程において、カルシア、シリカ、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、バリアの酸化物の中から選ばれた少なくとも一種からなる第一触媒層とチタニアとタングステン、モリブデン、銅、銀、ニオブ、コバルト、ニッケル、マンガン、白金、金、パラジウムの酸化物及び金属の中から選ばれた少なくとも一種からなる第二触媒層の一連の組合せからフロンを分解除去するフロン分解システム。

【効果】フロンの分解除去を確実に行うことにより大気への放出を防止し、オゾン層の破壊と環境浄化に寄与する。

図 1



1…フロン含有気ガス 2…水蒸気、塩化水素、オゾン、空気、酸化物  
3…第一触媒層 4…凝縮回収工程 5…フッ化カルシウム回収工程  
6…第二触媒層 7…循環ライン 8…清浄ガス

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】フロンを分解除去する工程において、前段に少なくともフロンの一部を分解すると共に分解生成ガスのフッ化水素および／または塩化水素の少なくとも一部を吸収する作用を持つ第一触媒層と後段に残留フロンを分解する第二触媒層の二種類の触媒を組み合わせたことを特徴とするフロン分解システム。

【請求項 2】請求項 1 において、前記第一触媒層の後段にアルカリ吸収層を設け前記第一触媒層での分解で発生したフッ化水素および／または塩化水素を除去した後、前記第二触媒層でさらにフロンを分解するフロン分解システム。

【請求項 3】請求項 1 において、前記第二触媒層の後段に更にアルカリ吸収層を設け、フロン分解後の生成ガス中のフッ化水素および／または塩化水素を除去するフロン分解システム。

【請求項 4】請求項 1 において、前記第一触媒層に使用される触媒が、カルシア、シリカ、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、バリアの酸化物から選ばれた少なくとも一種を主成分として含有するフロン分解システム。

【請求項 5】請求項 1 において、前記第二触媒層に使用される触媒が、第一成分としてチタニア、第二成分としてタングステン、モリブデン、銅、銀、ニオブ、コバルト、ニッケル、マンガン、白金、金、パラジウムの酸化物及び金属の中から選ばれた少なくとも一種を含有するフロン分解システム。

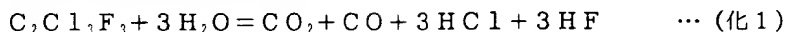
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

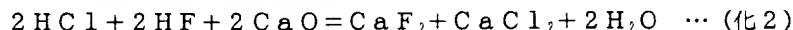
【産業上の利用分野】本発明はフロンの分解システムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】フロンは大気中に排出された場合には一



第一触媒層より生成したフッ化水素、塩化水素の一部あるいは大部分は同触媒層に吸収される。例えば、CaO を触媒に用いると処理ガス中のフロンが一部分分解されると共に、次式の反応によりフッ化水素、塩化水素が触媒



このため、後段の第二触媒層に流れるフロン濃度は低下し、その結果第二段触媒の負担は軽減され、分解効率が高ると共に、活性低下も起きにくくなる。即ち、第二触媒層では第一触媒層に比べ稀薄なフロンを処理するため、精度の高い分解が可能となり、容易に 90% 以上の分解率が得られる。

【0007】また、分解工程の第一触媒層及び第二触媒層からの生成ガス中のフッ化水素及び塩化水素はアルカリで中和、無害化する。例えば、塩化水素は食塩として回収され、また、フッ化水素はホタル石として回収される。

【0008】本発明の分解工程の第一触媒層にはフロン

部オゾン層に達し、これが、太陽紫外線の作用で分解して生成する活性な塩素原子がオゾン層を破壊するため、地球環境汚染の要因として問題にされている。そのため、フロンの代替品の開発と並行して使用済みフロンを分解する技術の開発が望まれている。従来知られているフロンの分解処理方法の一つとして、特開平 4-313344 号公報にはフロン系物質を含むガスを 100°C 以上の温度で触媒に接触させることが記載されている。しかし、このような触媒を用いる方法で、高濃度フロンを大量処理する場合、分解生成物の高濃度フッ化水素、塩化水素ガスのために触媒が変質して触媒活性が低下するという問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高濃度フロンを大量処理する場合でも生成ガスによる触媒劣化が少なく、フロン分解活性を低下させることなく処理できるフロンの分解システムを提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、フロンを含む廃ガスを温度 300～600°C の温度範囲で通常の分解工程において、前段でフロンを分解すると共に生成ガスのフッ化水素及び又は塩化水素の少なくとも一部を吸収する第一触媒層と後段に残留フロンを分解する第二触媒層の二種類の触媒を組み合わせたことにより、高濃度フロンを大量処理する場合でも触媒活性を低下させることなく処理できる。即ち、本発明はフロン含有ガスと空気及び水蒸気を含有するガスを第一触媒層に 300～500°C の温度範囲で、接触させることにより、一例を挙げると次式に示す反応が進行する。

## 【0005】

## 【化 1】

に吸収される。

## 【0006】

## 【化 2】

分解能とフッ化水素及び塩化水素の吸収能を持つ触媒を用いる。フッ化水素や塩化水素の吸収によりフロン分解活性及び吸収性能が顕著に低下した場合には新規触媒と交換して使用される。

【0009】一方、本発明の分解工程の第二触媒層には高濃度のフロン処理では分解性能や耐久性能等に問題はあるが、ある程度低濃度であれば高分解率でフロンを処理できる触媒を用いる。このようにそれぞれ特徴のある二種類の触媒を組み合わせることにより効率良く高濃度のフロン含有ガスを処理できる。

【0010】本発明における第一触媒層で処理するフロン濃度は 1～10% の範囲が好ましく、第二触媒層では

5%以下の濃度が好ましい。

【0011】本発明では分解工程の第一触媒層及び第二触媒層を同一反応器内に設置して使用しても良いし、別の反応器に充填して使用しても良い。

【0012】本発明のフロンを含有するガスはフロン回収設備より排出されるガス、フロン使用設備より排出されるガスなど特に限定されない。

【0013】本発明のもう一つの特徴は分解工程の第一触媒層及び第二触媒層に使用される触媒にある。第一触媒層に使用される触媒として反応温度300～600℃の温度条件において、カルシア、シリカ、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、バリアの中から選ばれた少なくとも一種の酸化物を主成分として含有する触媒が使用される。第二触媒層に使用される触媒として、反応温度300～600℃の温度条件において、第一成分としてチタニア、第二成分としてタングステン、モリブデン、銅、銀、ニオブ、コバルト、ニッケル、マンガン、白金、金、パラジウムの酸化物または金属の中から選ばれた少なくとも一種を主成分として含有する触媒が使用される。第二触媒層の組成は第一成分のチタニアに対し、第二成分が1～50重量%の範囲が好ましい。もちろんこれらの触媒は他のセラミックス、あるいは金属のハニカム等の担体に担持あるいは、コーティングして使用しても良いし、成型のため他のセラミックス成分を多量に混合して使用することも可能である。

【0014】本発明に用いる分解工程の第一触媒層及び第二触媒層に使用される触媒の形状は粒状、ハニカム状、板状、三次元網目構造等特に限定されない。

【0015】本発明に用いる分解工程の第一触媒層及び第二触媒層の触媒の成分は硝酸塩、塩化物、炭酸塩、有機化合物、水酸化物等の熱分解あるいは水溶液の中和などによって、酸化物を製造して用いられる。

【0016】本発明の分解工程の第一触媒層及び第二触媒層の触媒の調製には、通常使用される含浸法、混練法、沈殿法、沈着法、CVD法等いずれの場合も使用出来る。本発明の分解工程において第一触媒層及び第二触媒層に添加されるフロン分解用の酸化剤は、水蒸気、過酸化水素、オゾン、空気、酸素等いずれか一種以上を用いることができる。

【0017】本発明の分解工程の第一触媒層及び第二触媒層の触媒に対する処理ガスの供給速度は触媒の単位体積当たり500～1000、000/hであることが好ましい。本発明では、第一触媒層から生成したフッ化水素、塩化水素、炭酸ガス、水はアルカリ溶液に吸収される。アルカリ溶液では反応温度100℃以下の条件下において水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、アンモニア等から選ばれた一種以上の混合物からなる吸収液または吸収剤に吸収中和される。

【0018】本発明のアルカリ吸収は固体吸収及び液体吸収のどちらでも良い。

【0019】

【作用】本発明によれば、フロン含有ガスを分解工程の第一触媒層と第二触媒層の一連の組合せにより、フロンの除去を確実にし、長時間高い除去性能を得ることが出来る。本発明のシステムにより環境浄化に有効である。

【0020】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明の内容をより具体的に説明する。

【0021】（実施例1）図1は本発明の一実施例を示すブロック図である。フロン含有廃ガス1は水蒸気、過酸化水素、オゾン、空気、酸素2と混合されて、反応温度400℃で分解工程の第一触媒層3に導入される。第一触媒層3ではカルシア触媒が充填されており、触媒上で廃ガス中のフロンの加水分解反応が進行して、炭酸ガス、フッ化水素、塩化水素、水を生成する。ついで、生成ガスは食塩回収工程4に導入される。食塩回収工程4では水酸化ナトリウム溶液が充填されており、フッ化ナトリウムと食塩が生成する。さらに、食塩回収塔4からの生成ガスはフッ化カルシウム回収工程5に導入される。フッ化カルシウム回収工程5では水酸化カルシウムが充填されており、フッ化カルシウム（ほたる石）と食塩が回収される。炭酸ガスは炭酸水素ナトリウムとして回収される。フッ化カルシウム回収工程5からの生成ガスは未反応のフロン及び空気となる。未反応フロン及び空気は水蒸気、過酸化水素、オゾン、空気、酸素2と混合されて、反応温度400℃で第二触媒層6に導入される。第二触媒層6ではチタニア・タングステン触媒が充填されており、触媒上でフロンの加水分解反応が進行してほぼ、完全にフロンは除去される。分解生成物の炭酸ガス、塩化水素及びフッ化水素は循環ライン7により食塩回収工程4、フッ化カルシウム回収工程5に再循環し吸収除去され、清浄ガス8として排出される。

【0022】（実施例2）図2は本発明の実施例を示す装置のブロック図であるが、第一触媒層3と第二触媒層5を同一反応器内に充填した以外は実施例1と同じである。

【0023】（実施例3）実施例1において、分解工程の第一触媒層（A～F）及び第二触媒層（G～Q）に使用される触媒として以下の触媒を得た。

【0024】実施例触媒A： $\text{CaO}$

B： $\text{SiO}_2$

C： $\text{Al}_2\text{O}_3$

D： $\text{ZrO}_2$

E： $\text{MgO}$

F： $\text{BaO}$

G： $\text{TiO}_2\text{--WO}$

H： $\text{TiO}_2\text{--MoO}$

I:  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$   
 J:  $\text{TiO}_2\text{-CoO}$   
 K:  $\text{TiO}_2\text{-NiO}$   
 L:  $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$   
 M:  $\text{TiO}_2\text{-CuO}$   
 N:  $\text{TiO}_2\text{-Ag}_2\text{O}$   
 O:  $\text{TiO}_2\text{-Pt}$   
 P:  $\text{TiO}_2\text{-Pd}$   
 Q:  $\text{TiO}_2\text{-Au}$

これらの触媒において、W, Mo, Nb, Co, Ni, Mn, Cuの担持量はチタニア担体に対して酸化物として30重量%であり、Ag, Pt, Pd, Auの担持量はチタニア担体に対して金属として5重量%である。

【0025】(比較例1) チタニアとジルコニアの複合酸化物担体に酸化クロム5wt%を担持した触媒を比較例触媒Rとした。

【0026】(実施例4) 第一層触媒A~Fの中から一種と第二層触媒G~Qの中から一種を選び組み合わせた触媒群と比較例触媒Rについて、フロン濃度: 2% (残空気), 水蒸気: 10%, 反応温度: 400°C, 空間速度: 20,000/hの条件で分解反応を行い、各種触媒の性能評価を行った。なお、フロンの分解率は以下の式に従って求めた。

【0027】フロン分解率(%) = (1 - 入口フロン濃度 / 出口フロン濃度) × 100

【0028】

【表1】

表 1

実施例触媒	除去率 (%)
	水蒸気
A	28
B	27
C	35
D	26
E	33
F	30
G	30
A-G	99
A-H	97
B-I	87
B-J	89
C-K	87
C-L	89
D-M	88
D-N	89
E-O	92
E-P	93
F-Q	94
R	65

【0029】表1にその結果を示す。第一層触媒と第二層触媒を組み合わせた触媒は比較例触媒Rに比べてフロンの分解活性が高いことが確認された。

【0030】(実施例5) 実施例触媒AとGを組み合わせて、10時間の耐久試験を行った。反応条件は実施例4と同じである。図3にその結果を示す。図からも明らかなように第一層触媒と第二層触媒を組み合わせた触媒は比較例触媒Rに比べて、耐久性の良いことが分かった。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、フロンが高分解率で除去され、分解生成物の被毒による触媒の耐久性の低下が少なく、フロン含有廃ガスが浄化される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を示す装置のブロック図。

【図2】本発明を示す装置のブロック図。

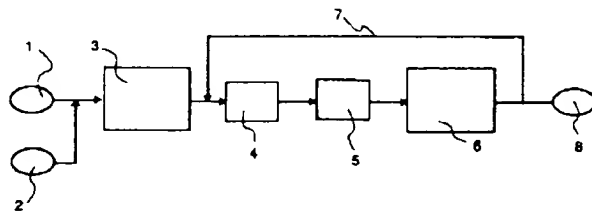
【図3】本発明の実施例触媒のフロン除去の特性図。

【符号の説明】

1…フロン含有廃ガス、2…水蒸気、過酸化水素、オゾン、空気、酸素、3…第一触媒層、4…食塩回収工程、5…フッ化カルシウム回収工程、6…第二触媒層、7…循環ライン、8…清浄ガス。

【図 1】

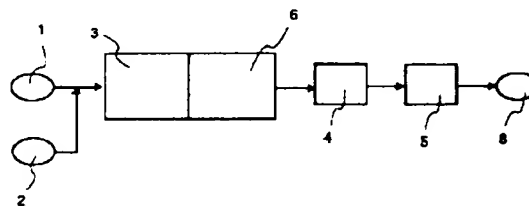
図 1



1…フロン含有廃ガス 2…水蒸気、過酸化水素、オゾン、空気、酸素  
 3…第一触媒層 4…食塩回収工程 5…フッ化カルシウム回収工程  
 6…第二触媒層 7…循環ライン 8…清浄ガス

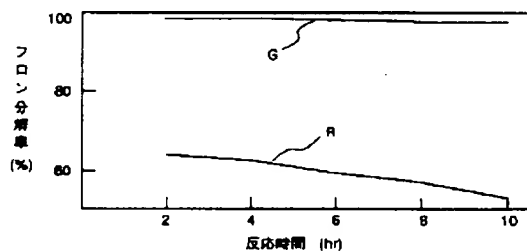
【図 2】

図 2



【図 3】

図 3



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/34

1 3 4 C

(72)発明者 玉田 慎

茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会  
 社日立製作所日立工場内

